

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-147783**

(43)Date of publication of application : **26.05.2000**

(51)Int.Cl.

**G03F 7/26**

**G03F 7/004**

**G03F 7/038**

**H01L 21/027**

(21)Application number : **10-327146** (71)Applicant : **mitsubishi  
ELECTRIC CORP**

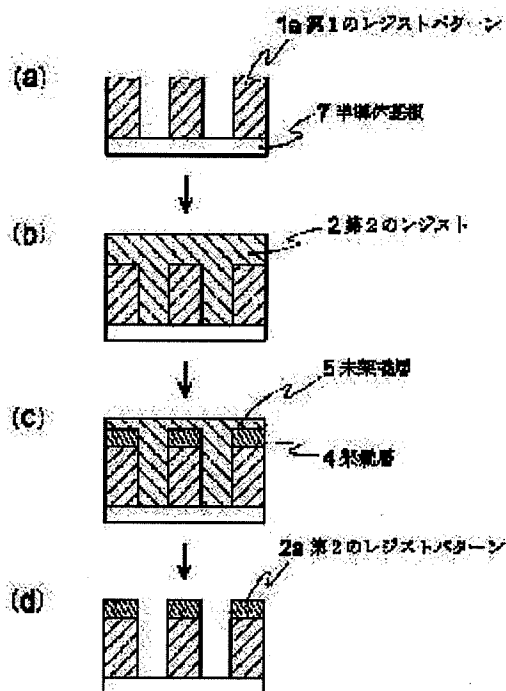
(22)Date of filing : **17.11.1998** (72)Inventor : **TOYOSHIMA  
TOSHIYUKI  
YOSHIDA  
YASUHIRO  
YASUDA NAOKI  
ADACHI HIROSHI**

## (54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE USING FORMING METHOD OF FINE PATTERN, AND SEMICONDUCTOR DEVICE PRODUCED BY THE METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase the film thickness of a resist pattern already formed and to improve etching resistance by carrying out a process of forming a second resist pattern and a process of etching a base body with using the second resist pattern as a mask.

**SOLUTION:** A first resist pattern 1a formed on a semiconductor substrate 7 and a second resist 2 formed on the first resist pattern are heat treated. By this heat treatment, crosslinking reaction is caused on the interface between the upper face of the resist pattern 1a



and the second resist 2. The crosslinking layer 4 which causes the crosslinking reaction by mixing baking is formed in the second resist 2 to break the first resist pattern 1a. Then a water-soluble org. solvent or developer is used to develop and remove the second resist 2 not crosslinked so as to form a second resist pattern 2a. Then the obtd. second resist pattern 2a is used as a mask to etch the substrate.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-147783

(P2000-147783A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		識別記号		F I		チーエーコード (参考)
G 0 3 F	7/26	5 1 1		G 0 3 F	7/26	5 1 1 2 H 0 2 5
	7/004	5 0 3			7/004	5 0 3 Z 2 H 0 9 6
	7/038				7/038	
H 0 1 L	21/027			H 0 1 L	21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-327146

(22) 出願日 平成10年11月17日 (1998.11.17)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 豊島 利之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 吉田 育弘

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100005226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成方法を用いた半導体装置の製造方法および当該方法により製造した半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 分能パターン、ホールパターンの微細化において、耐エッチング性を向上するために、既に形成したレジストパターンの膜厚を増加させることを目的とする。

【解決手段】 基材上に第1のレジストパターンを形成する工程と、前記第1のレジストパターン上に第2のレジストを形成する工程と、前記第2のレジストの前記第1のレジストパターン上面に接する部分に架橋層を形成する工程と、前記第2のレジストの非架橋部分を剥離して、第2のレジストパターンを形成する工程と、この第2のレジストパターンをマスクとして前記基材をエッチングする工程からなる製造方法により半導体装置を製造する。

(2)

特開2000-147783

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に第1のレジストパターンを形成する工程と、前記第1のレジストパターン上に第2のレジストを形成する工程と、前記第2のレジストの前記第1のレジストパターン上面に接する部分に架橋層を形成する工程と、前記第2のレジストの非架橋部分を剥離して、第2のレジストパターンを形成する工程と、この第2のレジストパターンをマスクとして前記基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記第1のレジストが、酸を発生しうる、あるいは酸を含むレジストで構成され、かつ、前記第2のレジストが、酸の存在により架橋反応を起こす成分を含み、前記第1のレジストパターンからの酸の供給により前記第2のレジストの前記第1のレジストの上面に接する部分に架橋層を形成することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記第2のレジストの形成方法として、非架橋性の第3のレジストを第1のレジストパターンの抜き部分を埋めるように形成し、次に、第2のレジストを形成するようにしたことを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記第2のレジスト、および第3のレジストが、水あるいは水溶液に可溶であることを特徴とする請求項1、2または3記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 請求項1、2、3または4に記載した半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とする半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際に、レジストパターンの膜厚を増加するための微細分離レジストパターン用材料、および、それを用いた微細分離パターンの形成方法、さらには、この微細分離パターンを用いた半導体装置の製造方法、ならびに、この製造方法によって製造された半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴い、製造プロセスに要求される配線および分岐幅は、非常に微細化されてきている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術により、レジストパターンを形成し、その後形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種基材をエッチングする方法により行われている。

【0003】そのため、微細パターンの形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要になる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光、現像で構成されており、微細化要求に対しては、露光波長の制約により限界が生じている。

2

【0004】さらに、露光波長の短波長化に伴い、用いられるレジスト材料は、耐エッチング性の低下が進行すると共に、微細パターン形成の点からレジスト膜厚は薄膜化する傾向にあり、エッチング条件の制約からも限界が生じている。

【0005】そのため、レジストの耐エッチング性を向上させる技術としてレジスト表面をシリル化するなどの処理を行い、レジスト表面を変質させる手法が検討されている(M.Sebald, et al., SPIE, Vol.1262, 528(1990))。

【0006】しかし、シリル化手法では、(1)エッチング後のレジスト除去が難しく、パーティクルが発生する、(2)パターン形状が悪くエッチング選択比が悪い、(3)下地が酸化膜の場合には、適用できない、といった問題が残っている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術においては、微細パターン形成の制約からレジストパターンの厚膜化には限界があるため、耐エッチング性の確保は困難であった。本発明は、分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、耐エッチング性を向上するために、既に形成したレジストパターンの膜厚を増加させることを実現するものであり、膜厚を増加させるための材料および厚膜化手法を提供するものである。さらにはその微細分離レジストパターン形成技術を用いた半導体装置の製造方法を提供するものであり、またこの製造方法によって製造した半導体装置を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の微細パターン形成方法は、レジストパターンを形成した後に、レジストパターンの膜厚を増大することにより、レジストパターンの解像性を損なうことなく、厚膜化することにより、耐エッチング性を向上することを特徴とするものである。

【0009】この発明の半導体装置の製造方法は、基材上に第1のレジストパターンを形成する工程と、前記第1のレジストパターン上に第2のレジストを形成する工程と、前記第2のレジストの前記第1のレジストパターン上面に接する部分に架橋層を形成する工程と、前記第2のレジストの非架橋部分を剥離して、前記第2のレジストパターンを形成する工程と、この第2のレジストパターンをマスクとして前記基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とするものである。

【0010】また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第1のレジストが、酸を発生しうる、あるいは酸を含むレジストで構成され、かつ、前記第2のレジストが、酸の存在により架橋反応を起こす成分を含み、前記第1のレジストパターンからの酸の供給により前記第2のレジストの前記第1のレジストの上面に接する部分

(3)

特開2000-147783

3

に架橋層を形成することを特徴とするものであり、さらに、これを用いて製造することを特徴とする。

【0011】また、この半導体装置の製造方法は、前記第2のレジストの形成方法として非架橋性の第3のレジストを第1のレジストパターンの抜き部分を埋めるように形成し、次に、第2のレジストを形成するようにしたことを特徴とするものであり、さらに、これを用いることを特徴とする。

【0012】また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第2のレジストおよび第3のレジストが、水あるいは水溶液に可溶であることを特徴とするものであり、さらに、これを用いることを特徴とする。

【0013】また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第2のレジストが非水溶性で、第3のレジストが水あるいは水溶液に可溶であることを特徴とするものであり、さらに、これを用いることを特徴とする。

【0014】また、この発明の半導体装置は、前記のそれぞれの半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】実施の形態1

図1は、この発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンの例を示す。図1～4は、この発明の実施の形態1の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。なお、ここではポジ型レジストを用いている。

【0016】まず、図1及び図2を参照しながら、この実施の形態の微細分離レジストパターン形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0017】図3で示すように、半導体基板（半導体ウエハー）7に、適当な加熱処理により内部に酸を発生する機構をもつ第1のレジスト1を塗布する（例えば、厚さ0.5～0.7μm程度）。

【0018】この第1のレジストは、半導体基板7上にスピンコートなどにより塗布し、次にプリベーク（70～110℃で1分程度の熱処理）を施して第1のレジスト1中の溶剤を蒸発させる。

【0019】次に、第1のレジストパターンを形成するために、g線、i線、またはDeep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB（電子線）、X-rayなど、適用した第1のレジスト1の感度波長に対応した光源を用い、図1に示すようなパターンを含むマスクを用い投影露光する。

【0020】ここで用いる第1のレジストの材料は、適当な加熱処理によりレジスト内部に酸性成分が発生する機構を用いたレジストであればよく、また、ポジ型、ネガ型レジストのどちらでもよい。

【0021】例えば、第1のレジストとしては、ノボラック樹脂、ナフトキノンジ酸系感光剤から構成されるポジ型レジストなどが挙げられる。

4

【0022】さらに、第1のレジストとしては、酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能であり、加熱により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、その他のものでもよい。化学増幅型レジストとしては、例えばポリヒドロキシスチレン樹脂とオニウム塩系の酸発生剤から構成されるポジ型レジストなどがあげられる。

【0023】第1のレジスト1の露光を行った後、必要に応じてPEB（露光後加熱）を行い（例えば、PEB温度：50～130℃）、レジスト1の解像度を向上させる。

【0024】次に、TMAH（テトラメチルアンモニウムハイドロキシド）などの約0.05～3.0wt%のアルカリ水溶液を用いて現像する。図2は、ポジ型の化学増幅レジストを用いて形成された第1のレジストパターンを示す。

【0025】現像処理を行った後、必要に応じてポストデベロッピングベークを行う場合もある（例えば、ベーク温度は60～120℃、60秒程度）。この熱処理は、後のミキシング反応に影響する為、用いる第1のレジストあるいは第2のレジスト材料に併せて、適切な温度に設定することが望ましい。

【0026】以上は、酸を発生する第1のレジスト1を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0027】次に、図3に示すように、半導体基板7上に、酸の存在により架橋する架橋性の材料を主成分とし、図2のレジストパターンを溶解しない溶剤に溶解された第2のレジスト2を塗布する。

【0028】第2のレジスト2の塗布方法は、第1のレジストパターン1a上に均一に塗布可能であれば特に限定されるものではなく、スプレーによる塗布、回転塗布あるいは第2のレジスト溶液中に浸漬（ディッピング）することにより塗布することも可能である。

【0029】次に、第2のレジスト2の塗布後、必要に応じてこれをプリベークし（例えば、85℃、60秒程度）、第2のレジスト層2を形成する。

【0030】次に、図3に示すように、半導体基板7に形成された第1のレジストパターン1aと、この上に形成された第2のレジスト2とを加熱処理する。加熱温度は、例えば85℃～140℃程度であり、レジストパターン1aが変形しない温度範囲とする。加熱処理により、第1のレジストパターン1aから酸の拡散を促進させ、第2のレジスト2中へ供給し、レジストパターン1aの上面に接する第2のレジスト2との界面において、架橋反応を発生させる。この場合の加熱処理温度/時間は、例えば85℃～140℃/60～120秒であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件に設定すれば良い。

(4)

特開2000-147783

5

【0031】このミキシングベークにより架橋反応を起こした架橋層4が、第1のレジストパターン1aを被覆するように第2のレジスト2の中に形成される。

【0032】次に、図3に示すように、水、あるいは、水溶性の有機溶剤の水溶液、あるいはTMAH等のアルカリ水溶液の現像液を用いて、架橋していない第2のレジスト2を現像剥離し、第2のレジストパターン2aを形成する。以上の処理により、ホール内径またはラインパターンの分幅を縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0033】以上、図3を参照して説明した微細レジストパターンの形成方法では、第1のレジストパターン1a上に第2のレジスト層2を形成する前、あるいは形成後に、適当な加熱処理により第1のレジストパターン1a中で酸を発生させ、第2のレジスト2へ拡散させる方法について説明した。

【0034】つぎに、この加熱処理に代わって、あるいは加熱処理に先立って、露光により酸を発生させる方法について説明する。

【0035】図4は、この場合の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。

【0036】図4で示される第1のレジスト層1aを形成した後、図4に示すように、g線、i線あるいはKrFエキシマレーザで半導体基板を全面露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させ、これにより、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面付近に架橋層4を形成する。

【0037】また、図4で示される第2のレジスト層2を形成した後、g線、i線あるいはKrFエキシマレーザで半導体基板を全面露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させ、これにより、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面付近に架橋層4を形成することも可能である。

【0038】露光は、第2のレジスト形成前後のどちらでも良く、特に限定されるものではなく、必要に応じて選択すれば良い。

【0039】この時の露光に用いる光源は、第1のレジスト1の感光波長に応じて、Hgランプ、KrFエキシマ、ArFエキシマなどを用いることも可能であり、露光により酸の発生が可能であれば特に限定されるものではなく、用いた第1のレジスト1の感光波長に応じた光源、露光量を用いて露光すれば良い。

6

【0040】次に、必要に応じ、半導体基板7を熱処理（例えば60～130℃、ミキシングベーク）する。これにより、第1のレジストパターン1aからの酸を拡散させ、第2のレジスト2中へ供給し、第2のレジスト2と第1のレジストパターン1aとの界面において、架橋反応を促進させる。この場合のミキシングベーク温度/時間は、60～130℃/60～120秒であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件に設定すれば良い。

【0041】このミキシングベークにより、架橋反応を起こした架橋層4が、第1のレジストパターン1aを被覆するように第2のレジスト2の中に形成される。

【0042】次に、図4(e)の工程は、図3(d)と同様である。以上の処理により、レジストパターンの解像性を低下させることなく、レジストパターンの膜厚を増加したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0043】ここで、第2のレジスト2に用いられる材料について説明する。

【0044】第2のレジストとしては、架橋性水溶性樹脂の単独、あるいはそれらの2種類以上の混合物を用いることができる。また、水溶性架橋剤の単独、あるいはそれらの2種類以上の混合物が用いられる。さらに、これら水溶性樹脂と水溶性架橋剤との混合物が用いられる。

【0045】第2のレジストとして混合物を用いる場合には、それらの材料組成は、適用する第1のレジスト材料、あるいは設定した反応条件などにより、最適な組成を設定すれば良く、特に限定されるものではない。

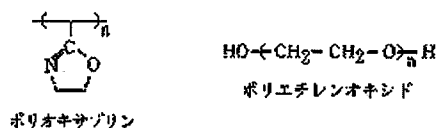
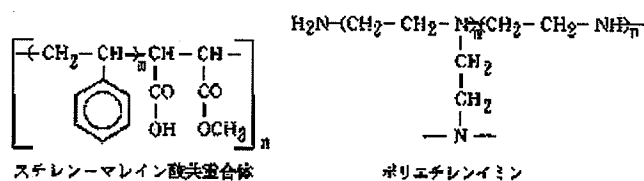
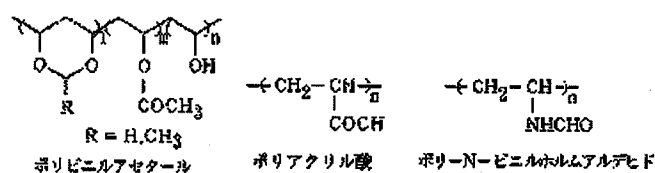
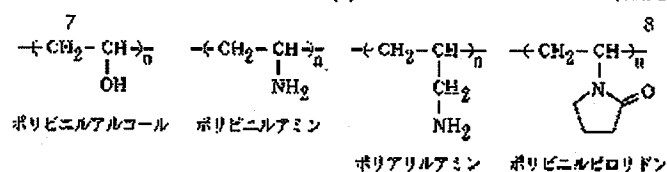
【0046】第2のレジストに用いられる水溶性樹脂組成物の具体例としては、以下に示すような、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン樹脂、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂などが特に有効に適用可能であり、また、酸性成分存在下で架橋反応を生じる、あるいは、架橋反応を生じない場合には、水溶性の架橋剤と混合が可能であれば特に限定されない。水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミド樹脂なども適用可能である。また、これらを単独で用いても、混合物として用いても有効である。

【0047】

【化1】

(5)

特開2000-147783



【0048】これらの水溶性樹脂は、1種類あるいは2種類以上の混合物として用いてもよく、下地の第1のレジスト1との反応量、反応条件などにより、適宜調整することが可能である。

【0049】また、これらの水溶性樹脂は、水への溶解性を向上させる目的で、塩酸塩などの塩にして用いても良い。

【0050】次に、第2のレジストに用いることができる水溶性架橋剤としては、具体的には、以下に示すような尿素誘導体、アルコキシエチレン尿素、N-アルコキ

シエチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸などの尿素系架橋剤、メラミン、アルコキシメチレンメラミンなどのメラミン系架橋剤、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等のアミノ系架橋剤などが適用可能である。しかし、アミノ系架橋剤に特に限定されるものではなく、酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤であれば特に限定されるものではない。

【0051】

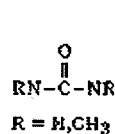
【化2】

(6)

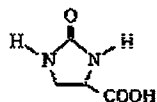
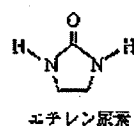
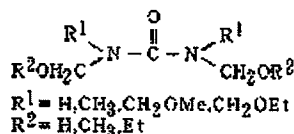
特開2000-147783

9

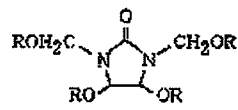
10



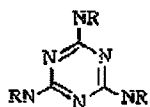
尿素誘導体



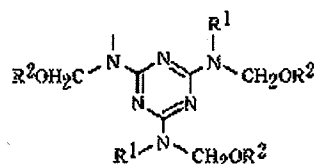
エチレン尿素カルボン酸



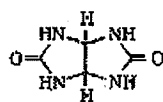
N-アルコキシエチレン尿素誘導体



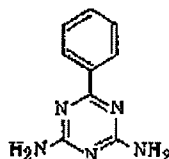
メラミン誘導体



N-アルコキシメラミン誘導体



グリコールウリル



ベンゾグアニミン

【0052】さらに第2のレジストに用いられる具体的な水溶性レジスト材料としては、上述したような水溶性樹脂の単独あるいは混合物に、同じく上述したような水溶性架橋剤の単独又は混合物を、相互に混合して用いることも有効である。

【0053】例えば、具体的には、第2のレジストとして、水溶性樹脂組成物としてはポリビニルアセタール樹脂を用い、水溶性架橋剤としてはメトキシメチロールメラミン、あるいはエチレン尿素などを混合して用いることなどが挙げられる。この場合、水溶性が高いため、混合溶液の保存安定性が優れている。

【0054】なお、第2のレジストに適用される材料は、水溶性あるいは、第1のレジストパターンを溶解しない水溶性溶媒に可溶であり、かつ、酸成分の存在下で、架橋反応を生じる材料であれば特に限定されるものではない。

【0055】次に、本発明においては、第1のレジスト1と第2のレジスト2との架橋反応を制御し、第1のレジストパターン1a上に形成される架橋層4の厚みを制御することが重要である。架橋反応の制御は、適用する

第1のレジスト1と第2のレジスト2との反応性、第1のレジストパターン1aの形状、必要とする架橋反応層4の厚みなどに応じて、最適化することが望ましい。

【0056】第1のレジストと第2のレジストとの架橋反応の制御は、プロセス条件の調整による手法と、第2のレジスト材料の組成を調整する手法がある。

【0057】架橋反応のプロセス的な制御手法としては、(1)第1のレジストパターン1aへの露光量を調整する、(2)MB(ミキシングベーク)温度、処理時間を調整するなどの手法が有効である。特に、加熱して架橋する時間(MB時間)を調整することにより、架橋層の厚みを制御することが可能であり、非常に反応制御性の高い手法といえる。

【0058】また、第2のレジストに用いる材料組成の面からは、(3)適当な2種類以上の水溶性樹脂を混合し、その混合比を調整することにより、第1のレジストとの反応量を制御する、(4)水溶性樹脂に、適当な水溶性架橋剤を混合し、その混合比を調整することにより、第1のレジストとの反応量を制御するなどの手法が有効である。



11

【0059】しかしながら、これらの架橋反応の制御は、一元的に決定されるものではなく、(1)第2のレジスト材料と適用する第1のレジスト材料との反応性、(2)第1のレジストパターン11aの形状、膜厚、(3)必要とする架橋層の膜厚、(4)使用可能な露光条件あるいはMB条件、(5)塗布条件などのさまざまな条件を勘案して決定する必要がある。

【0060】特に、第1のレジストと第2のレジストとの反応性は、第1のレジスト材料の組成により影響を受けることが分かっており、そのため、実際に本発明を適用する場合には、上述した要因を勘案し、第2のレジスト材料組成物を最適化することが望ましい。

【0061】従って、第2のレジストに用いられる水溶性材料の種類とその組成比は、特に限定されるものではなく、用いる材料の種類、熱処理条件などに応じて最適化して用いる。

【0062】次に、第2のレジストに用いられる溶媒について説明する。

【0063】第2のレジストに用いる溶媒には、第1のレジストのパターンを溶解させないこと、さらに水溶性材料を十分に溶解させることが必要であるが、これを満たす溶媒であれば特に限定されるものではない。

【0064】例えば、第2のレジストの溶媒としては、水(純水)、または水とIPA(イソプロピルアルコール)などのアルコール系溶媒、あるいはN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶媒の単独、あるいは混合溶液を用いればよい。

【0065】水に混合する溶媒としては、水溶性であれば、特に限定されるものではなく、例を挙げるとエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、γ-ブチロラクトン、アセトンなどを用いることが可能であり、第2のレジストに用いる材料の溶解性に合わせて、第1のレジストパターンを溶解しない範囲で混合すれば良い。

【0066】実施の形態2

図5は、この発明の実施の形態2の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図5を参照して、この実施の形態2の微細分離レジストパターンの形成方法ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0067】まず、図5に示すように、半導体基板7に第1のレジストパターン11aを形成する。形成方法は、実施の形態1で説明したものが有効に用いられるため、詳細説明は重複を避けるため省略する。

【0068】次に、レジスト11aのパターンを溶解せず、また、酸の存在などによる反応を生じない、つまり、レジストパターン11aと相互作用することのないレジスト3を形成する。

【0069】レジスト3は、レジストパターン11aの分離スペース部分を埋めるように形成するものであり、

(7)

特開2000-147783

12

レジストパターン11aの上面部分は被覆しないようにするか、あるいは、被覆してしまう場合には、レジストパターン11aから拡散する酸成分が、この後、形成するレジスト2に十分拡散する程度の膜厚にする。

【0070】レジスト3の材料としては、水溶性材料としてPVA(ポリビニルアルコール)、あるいは、PVP(ポリビニルピロリドン)などが適用できる。材料は、これらに限定されるものではなく、レジスト11aと相互作用しない材料であれば、特に限定されない。

【0071】次に、レジスト2を形成する。レジスト2の形成方法および材料に関しては、実施の形態1で説明しているため、ここでは詳細は省略する。

【0072】さらに、図5(e)に示すように、リンス処理により非架橋部分を洗浄、除去することにより、レジスト11aの解像性を低下させることなく、レジストパターンの膜厚を増加させることにより、耐エッチング性を向上させたレジストパターンを得ることができる。

【0073】

【実施例】次に、前記の各実施の形態1および2に関連した実施例について説明する。一つの実施例が、一つ以上の実施の形態に關係する場合があるので、まとめて説明する。

【0074】製造例1

第1のレジストとして、東京応化工業(株)製の化学増幅型エキシマレジストを用い、レジストパターンを形成した。

【0075】まず、前記レジストをSiウェハー上に滴下し、回転塗布により成膜した。次に、90℃/90秒でブリークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、KrFエキシマ露光装置を用いて、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。

【0076】次に、100℃/90秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液(東京応化工業(株)製、NMD-W)を用いて現像を行い、膜厚0.71μmの図7に示すようなレジストパターンを得た。

【0077】製造例2

第2のレジスト材料として、1Lメスフラスコを用い、清水化学工業(株)製のポリビニルアセタール樹脂エスレックKW3、KW1、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン、オキサソリン含有水溶性樹脂

(株)日本触媒製、エポクロスWS500)、スチレン-無水マレイン酸共重合体(ARCOchemical製、SMA1000、1440H)のそれぞれ10gに、純水90gを混合し、室温下で3時間攪拌混合することにより、それぞれの10wt%水溶液を得た。

【0078】製造例3

第2のレジスト材料として、1Lメスフラスコを用いて、メトキシメチロールメラミン(三井サイテッド(株)製、サイメル370)、(N-メトキシメチル)メトキシエチレン尿素、(N-メトキシメチル)ヒドロ

(8)

特開2000-147783

13

キシエチレン尿素、N-メトキシメチル尿素のそれぞれ10gと純水90gを室温にて6時間攪拌混合し、それぞれ10wt%の各水溶液を得た。

#### 【0079】製造例4

第2のレジスト材料として、製造例2で得たKW3の10wt%水溶液60g、70g、80gのそれぞれと、製造例3で得た(N-メトキシメチル)ヒドロキシエチレン尿素の10wt%の水溶液40g、30g、20gをそれぞれ混合することにより水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合溶液を得た。

#### 【0080】製造例5

第3のレジスト材料として、1Lメスフラスコを用い、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドンのそれぞれ10gに、純水90gを混合し、室温下で3時間攪拌混合することにより、それぞれの10wt%水溶液を得た。

#### 【0081】製造例6

第2のレジスト材料として、製造例2で得たポリビニルアルコールの10wt%水溶液80gと製造例3で得たメトキシメチロールメラミンの10wt%水溶液20g\*20

表 1

実施例	重量比		レジスト膜厚(μm)		
			加熱処理温度(℃)		
	樹脂	架橋剤	100	110	120
比較例1	0	0	0.71	0.71	0.71
実施例1	1	0	0.74	0.76	0.77
実施例2	8	2	0.78	0.80	0.82
実施例3	7	3	0.80	0.84	0.86
実施例4	6	4	0.82	0.88	0.90

【0085】この場合、水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合量を変えることにより、また、加熱処理温度を変えることにより、第1のレジスト上に形成される架橋層の厚みを制御することが可能であることがわかる。

#### 【0086】実施例5～7

製造例1で得た第1のレジストパターンが形成されたS1ウェハー上に、図9に示すように、KrFエキシマ露光装置を用いて、照射量0.2、5mJ/cm<sup>2</sup>でウェハー全面に露光を行った。次に、製造例4で得たKW3と(N-メトキシメチル)ヒドロキシエチレン尿素の10wt%混合溶液を第2のレジスト材料として滴下し、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

14

\*を室温にて3時間攪拌混合し、水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合溶液を得た。

#### 【0082】実施例1～4および比較例1

製造例1で得た第1のレジストパターンが形成されたS1ウェハー上に、製造例4で得た第2のレジスト材料を滴下し、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

【0083】次に、100℃、110℃、120℃/60秒のそれぞれの条件で加熱処理を行い、架橋反応を進行させた。次に、純水を用いて現像を行い、未架橋層を現像剥離し、続く110℃/60秒でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図8に示すように、第2のレジストパターンを形成した。図8において、第2のレジストパターンの膜厚を、水溶性樹脂の混合比を変えて架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を表1に示す。

#### 【0084】

#### 【表1】

【0087】さらに、120℃/60秒で加熱処理を行い、架橋反応を進行させた。次に、純水を用いて現像を行い、未架橋層を現像剥離し、続いて110℃/60秒でポストベークを行うことにより、図9に示すように、第1のレジストパターン上面に第2のレジスト架橋層を形成した。さらに、架橋層形成後のレジストパターン膜厚を測定した。この結果を表2に示す。これにより、架橋層を形成する前の第1のレジスト膜厚0.71μmは、いずれも膜厚が増大しており、架橋層の膜厚は、露光量の増大とともに増加し、レジストパターン全体の膜厚が厚くなることがわかった。

#### 【0088】

#### 【表2】

(9)

特開2000-147783

15

16

表 2

実施例	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	レジスト膜厚 (μm)
5	0	0.77
6	2	0.79
7	5	0.83

【0089】実施例8~10

製造例1で得た第1のレジストパターンが形成されたS 10  
iウェハ上に、図10に示すように、製造例5で得た  
ポリビニルアルコール水溶液を第3のレジスト材料とし  
て滴下し、スピンコートした後、85℃/70秒でプリ  
ベークを行い、第3のレジスト膜を形成した。次に、製  
造例6で得たポリビニルアルコールとメトキシメチロ  
ルメラミンの20wt%混合溶液を第2のレジスト材料  
として滴下し、スピンコートした後、85℃/70秒で  
プリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。 \*

\*【0090】さらに、110℃/60秒、115℃/6  
0秒、120℃/60秒で加熱処理を行い、架橋反応を  
進行させた。次に、純水を用いて現像を行い、未架橋層  
を現像剥離し、続いて110℃/60秒でベーク処理を  
行うことにより、図10に示すように、第1のレジスト  
パターン上面に第2のレジスト架橋層を形成した。さら  
に、架橋層形成後のレジストパターン膜厚を測定した。  
この結果を表3に示す。

【0091】

【表3】

表 3

実施例	ベーク温度 (℃)	レジスト膜厚 (μm)
8	110	0.78
9	115	0.82
10	120	0.85

【0092】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明に  
よれば、レジストパターンの微細化に於て、用いるレジ  
スト膜厚の耐エッチング性の限界を越えるパターン形成 30  
を可能とする微細分離レジストパターン形成用材料と、  
それを用いた微細パターン形成方法が得られる。

【0093】請求項1、2、3および4にかかわる発明  
によれば、微細レジストパターンの膜厚をレジストの解  
像性を低下させることなく、増大させることが可能であり、  
パターンの微細化に伴う、レジスト膜厚の薄膜化を  
耐エッチング性を犠牲にすることなく実現することが可  
能となる。また、このようにして形成した微細分離レジ  
ストパターンをマスクとして用いて、半導体基板上に微  
細分離されたスペースあるいはホールを形成することが 40  
できる。

【0094】請求項5にかかわる発明によれば、請求項  
1、2、3および4にかかわる製造方法により、微細分  
離されたスペースあるいはホールを有する半導体装置を  
得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1のレジストパターン  
形成方法を説明するためのマスクパターンの図である。

【図2】 この発明の実施の形態1のレジストパターン  
形成方法を説明するためのレジストパターンの図であ 50

る。

【図3】 この発明の実施の形態1のレジストパターン  
形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図4】 この発明の実施の形態1のレジストパターン  
形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図5】 この発明の実施の形態2のレジストパターン  
形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図6】 この発明の実施例1~10における第1のマ  
スクパターンの図である。

【図7】 この発明の実施例1~10における第1のレ  
ジストパターンの図である。

【図8】 この発明の実施例1~4におけるレジストパ  
ターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図9】 この発明の実施例5~7におけるレジストパ  
ターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図10】 この発明の実施例8~10におけるレジス  
トパターン形成方法を説明するための工程フロー図であ  
る。

【符号の説明】

1 第1のレジスト、1a、11a 第1のレジストパ  
ターン、2 第2のレジスト、2a 第2のレジストパ  
ターン、3 レジストパターン11aと相互作用するこ  
とのない第3のレジスト、4 架橋層、5 未架橋層、  
6 上層剤、7 半導体基板（半導体ウェハ）、8

(10)

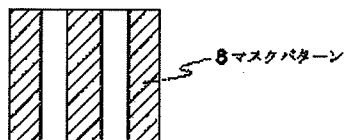
特開2000-147783

18

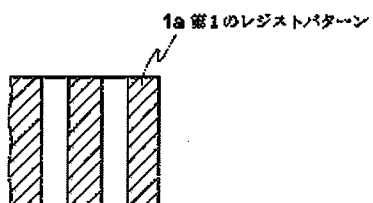
17

マスクパターン。

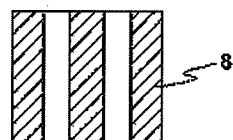
【図1】



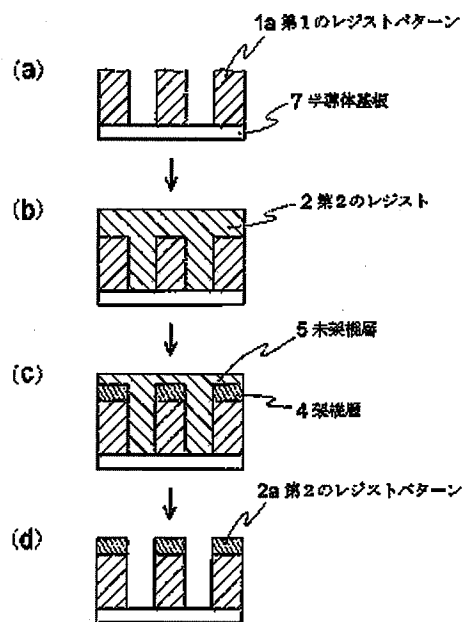
【図2】



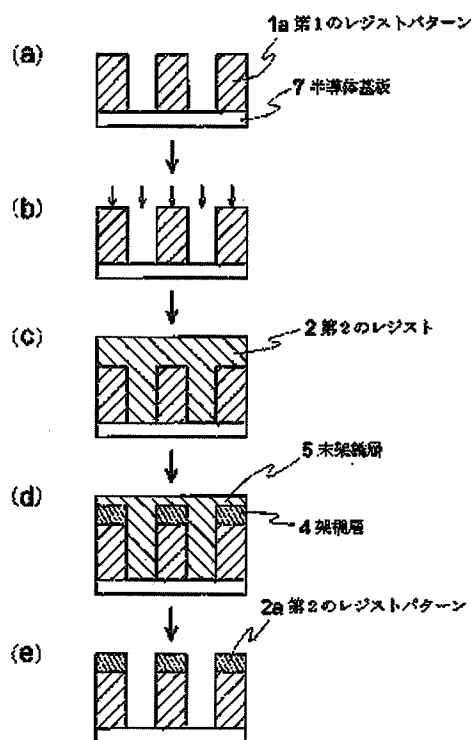
【図6】



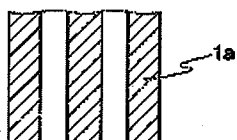
【図3】



【図4】



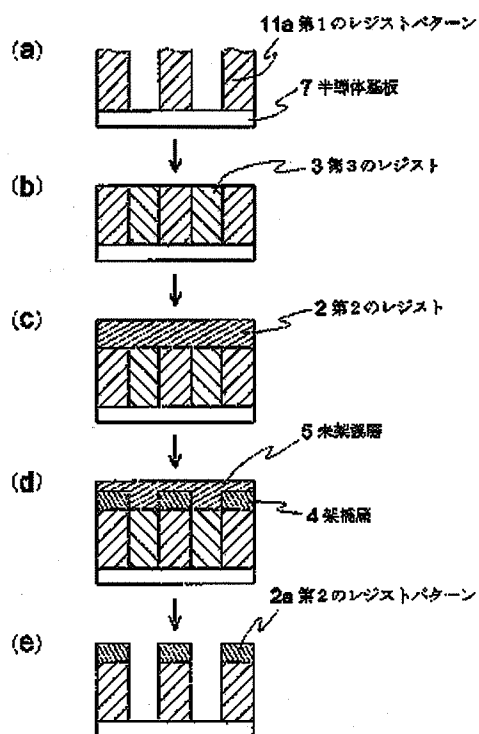
【図7】



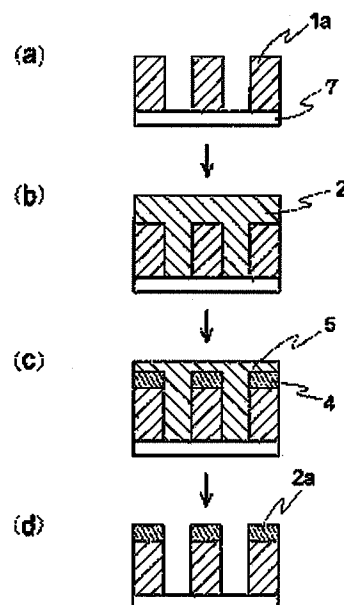
(11)

特開2000-147783

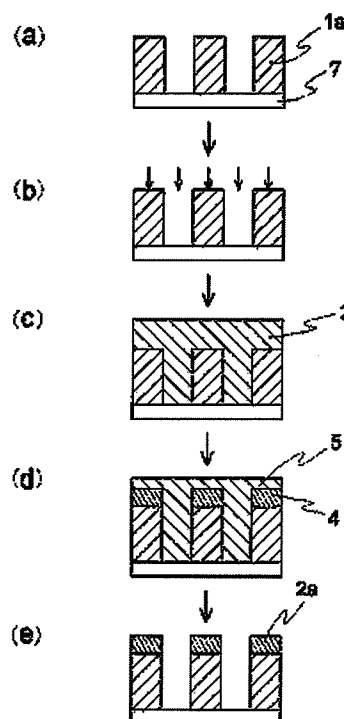
【図5】



【図8】



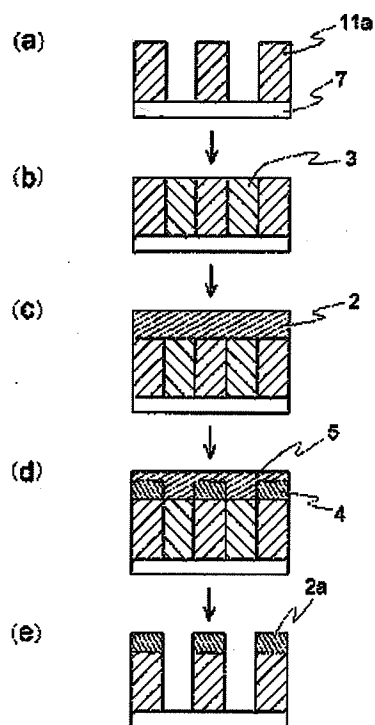
【図9】



(12)

特開2000-147783

【図10】




---

フロントページの続き

(72)発明者 保田 直紀  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72)発明者 足達 廣士  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AB16 AC04 AC05  
AC06 AD03 BE07 BE10 EA05  
FA09 FA17 FA29  
2H096 AA25 BA11 CA14 EA03 EA06  
EA07 EA12 FA01 GA09 KA03  
KA12 KA13 KA14 KA16

(12) Japanese Patent Laid-Open Publication (A)

(11) Japanese Patent Laid-Open Publication Number: 2000-147783  
(P2000-147783A)

(43) Laid-Open Date: May 26, 2000 (2000.5.26)

(21) Application Number: H10-327146

(22) Application Date: November 17, 1998 (1998.11.17)

(71) Applicant: Mitsubishi Electric Co., Ltd.

(72) Inventor: Toshiyuki Toshima, et al.

(54) [Title of the Invention] Semiconductor Device Manufacturing Method Using Micro Pattern Forming Method and Semiconductor Device Manufactured by the Same Method

(57) [Abstract]

[Object] It is an object to increase a film thickness of an already-formed resist pattern in order to improve etching resistance in micronization of a separation pattern and a hole pattern.

[Solution] A semiconductor device is manufactured by a manufacturing method including a step of forming a first resist pattern on a base material; a step of forming a second resist on the first resist pattern; a step of forming a crosslinking layer in an area, abutting on an upper surface of the first resist pattern, of the second resist; a step of forming a second resist pattern by exfoliating a non-crosslinking area of the second resist; and a step of etching the base material with the second resist pattern serving as a mask.

[Scope of Claims]

[Claim 1] A semiconductor device manufacturing method including a step of forming a first resist pattern on a base material; a step of forming a second resist on said first resist pattern; a step of forming a crosslinking layer in an area, abutting on an upper surface of said first resist pattern, of said second resist; a step of forming a second resist pattern by exfoliating a non-crosslinking area of said second resist; and a step of etching said base material with said second resist pattern serving as a mask.

[Claim 2] A semiconductor device manufacturing method according to claim 1, wherein said first resist is composed of a resist capable of generating an acid or containing the acid, said second resist contains a component which causes crosslinking reaction due to the existence of the acid, and a crosslinking layer is formed in the area, abutting on the upper surface of said first resist, of said second resist when supplied with the acid from said first resist pattern.

[Claim 3] A semiconductor device manufacturing method according to claim 1, wherein a method of forming said second resist involves forming a third resist having a non-crosslinking property so as to be embedded in a removed area of said first resist pattern, and subsequently forming said second resist.

[Claim 4] A semiconductor device manufacturing method according to claim 1, 2 or 3, wherein said second resist and said third resist are soluble in water or a water solution.

[Claim 5] A semiconductor device manufactured by a semiconductor device manufacturing method according to claim 1, 2, 3 or 4.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The present invention relates to a material for a micro separation resist pattern for increasing a film thickness of the resist pattern when forming the resist pattern in a semiconductor process, to a micro separation resist pattern forming method using the same material, to a semiconductor device manufacturing method using the micro separation resist pattern, and to a semiconductor device manufactured by this manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the high integration of the semiconductor device, wires and a separation width required in the manufacturing process are highly micronized. Generally, the micro pattern is formed based on a photolithography technique by a method of forming the resist pattern and etching a variety of base materials of a substrate in a way that uses a resist pattern formed thereafter as a mask.

[0003] Therefore, the photolithography technique is highly important in terms of forming the micro pattern. The photolithography technique includes resist coating, mask alignment, an exposure and development



but has a limit to a request for the micronization due to a restraint of an exposure wavelength.

[0004] Moreover, with a shorter exposure wavelength, the resist material in use tends to be smaller in resist film thickness in terms of forming the micro pattern as a decline of etching resistance is accelerated, and the limit arises in terms of the constraint in etching conditions.

[0005] Such being the case, a method of altering the resist surface by executing a process of silylating the resist surface is examined as a technique for improving the etching resistance of the resist (M.Se bald, et al., SPIE, Vol.1262,528(1990)).

[0006] The silylation method has, however, the following problems remaining unsolved. A first problem (1) is that the resist is hard to remove after etching with generation of particles. A second problem (2) is that both of a pattern shape and an etching selection ratio are not acceptable. A third problem (3) is that the silylation method can not be applied if the substrate is composed of a oxide film.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention] As described above, the conventional photolithography technique based on the exposure has the limit to increasing the film thickness of the resist pattern in terms of the restrain in forming the micro pattern and therefore has the difficulty of ensuring the etching resistance. The present invention aims, in the micronization of the separation pattern and the hole pattern, at actualizing the increase in film thickness of the already-formed resist pattern in order to improve the etching resistance, and providing a material for increasing the film thickness and a film thickness increasing method. The present invention further aims at providing a semiconductor device manufacturing method using a micro separation resist pattern forming technique thereof and a semiconductor device manufactured by this manufacturing method.

[0008]

[Means for Solving the Problems] A micro pattern forming method according to the present invention is characterized by increasing, after forming a resist pattern, a film thickness of the resist pattern and thus improving the etching resistance in a way that increases the film thickness without deteriorating a resolution of the resist pattern.

[0009] A semiconductor device manufacturing method according to the present invention includes a step of forming a first resist pattern on a base material; a step of forming a second resist on the first resist pattern; a step of forming a crosslinking layer in an area, abutting on an upper surface of the first resist pattern, of the second resist; a step of forming a second resist pattern by exfoliating a non-crosslinking area of the second resist; and a step of etching the base material with the second resist pattern serving as a mask.

[0010] Further, in the semiconductor device manufacturing method according to the present invention, the first resist is composed of a resist capable of generating an acid or containing the acid, the second resist contains a component which causes crosslinking reaction due to the existence of the acid, and a crosslinking layer is formed in the area, abutting on the upper surface of the first resist, of the second resist when supplied with the acid from the first resist pattern, and the semiconductor device is manufactured by use of this resist.

[0011] Moreover, in the semiconductor device manufacturing method, a method of forming the second resist involves forming a third resist having a non-crosslinking property so as to be embedded in a removed area of the first resist pattern, and subsequently forming the second resist, and this method is used.

[0012] Still further, in the semiconductor device manufacturing method, the second resist and the third resist are soluble in water or a water solution, and these resists are used.

[0013] Yet further, in the semiconductor device manufacturing method, the second resist is not water-soluble, while the third resist is soluble in the water or the water solution, and these resists are used.

[0014] A semiconductor device is manufactured by each semiconductor device manufacturing method.

[0015]

[Description of the Embodiments] First embodiment: FIG. 1 illustrates an example of a mask pattern for forming a micro-separated resist pattern at which the present invention aims. FIGS. 1 to 4 are processing flowcharts for explaining a micro separation resist pattern in a first embodiment of the present invention. Note that a positive resist is herein employed.

[0016] To start with, a micro separation resist pattern forming method and a semiconductor device manufacturing method using this pattern forming method in the first embodiment will be described with reference to FIGS. 1 and 2.

[0017] As depicted in FIG. 3, a first resist 1 incorporating a mechanism for generating an acid by a proper thermal treatment is coated (up to, e.g., 0.5 - 0.7  $\mu$ m in thickness) over a semiconductor substrate (semiconductor wafer) 7.

[0018] The first resist 1 is coated over the semiconductor substrate 7 by spin coating etc, and next a solvent in the first resist 1 is evaporated by pre-baking (which is the thermal treatment conducted at 70 - 110°C for 1 min).

[0019] Next, for forming the first resist pattern, a projection exposure using a mask including the pattern as illustrated in FIG. 1 is performed by use of a light source corresponding to an applied sensitivity wavelength of the first resist 1, such as a g-line, an i-line, or Deep-UV, a KrF excimer, EB (electron beams) and X-rays.

[0020] As for a material of the first resist 1 used herein, a resist incorporating a mechanism for generating an acid component by the proper thermal treatment is sufficient and may also be either a positive resist or a negative resist.

[0021] For example, the first resist is exemplified by the positive resist composed of a novolac resin and a naphthoquinone diazide group photosensitizer.

[0022] Further, a chemical amplification type resist using the mechanism for generating the acid can be applied as the first resist. Other types of resists may also be available if the resist material makes the use of a reaction series which generates the acid by heating. The chemical amplification type resist is exemplified such as the positive type resist composed of a polyhydroxy styrene resin and a photo-acid generator of an onium salt series.

[0023] After exposing the first resist 1 to the light, PEB (Post Exposure Baking) is carried out as the necessity arises (e.g., PEB temperature: 50 - 130°C, thereby improving the resolution of the resist 1.

[0024] Next, the development is conducted by use of an alkali solution containing TMAH (tetra methyl ammonium hydroxide that is approximately 0.05 - 3.0 wt%. FIG. 2 illustrates the first resist pattern formed by employing the positive chemical amplification resist.

[0025] There might be a case of performing post-developing bake on demand after executing the developing process (e.g., a baking temperature is on the order of 60 - 120°C, and baking time is about 60 sec). This thermal treatment affects the subsequent mixing reaction, and hence it is desirable that the temperature is set proper in accordance with the material of the first resist or the second resist.

[0026] The processes described above are the same as for forming the resist pattern by the general resist process as the process separately from a point of employing the first resist 1 which generates the acid.

[0027] Next, as depicted in FIG. 3, a second resist 2 composed mainly of a crosslinking material which crosslinks through the existence of the acid and dissolved by a solvent that does not dissolve the resist pattern in FIG. 2, is coated over the semiconductor substrate 7.

[0028] A method of coating the second resist 2 is not particularly limited if capable of coating the second resist 2 uniformly on the first resist pattern 1a. The second resist 2 can be coated by a spray, coated by rotations or in the way of being dipped in a second resist solution.

[0029] Next, after coating the second resist 2, this resist is prebaked (e.g., at 85°C for about 60 sec) as the necessity arises, thereby forming a second resist layer 2.

[0030] Subsequently, as illustrated in FIG. 3, the first resist pattern 1a formed on the semiconductor substrate 7 and the second resist 2 formed on the first resist pattern 1a are subjected to the heating treatment. The heating temperature is, for example, on the order of 85°C - 140°C and is set within a temperature range in which the resist pattern 1a

does not get deformed. The heating treatment accelerates a diffusion of the acid from the first resist pattern 1a, and the acid is supplied into the second resist 2, with the result that the crosslinking reaction occurs on an interface of the second resist 2, which abuts on the upper surface of the first resist pattern 1a. In this case, the heating treatment temperature/time is, e.g., 85°C -140°C/60-120 sec and may be set under optimal conditions, depending on a type of the resist material in use and a thickness of the reaction layer required.

[0031] A crosslinking layer 4 causing the crosslinking reaction due to the mixing bake is formed within the second resist 2 so as to cover the first resist pattern 1a.

[0032] Next, as depicted in FIG. 3, the second resist 2 un-crosslinked is developed by use of the water or the water solution of an aqueous organic solvent or the developer of the alkali solution of TMAH etc and then exfoliated, thereby forming a second resist pattern 2a. Through the processes described above, an inside diameter of the hole or a separation width between the line patterns is reduced or left in isolation, whereby a resist pattern with an enlarged pattern area can be obtained.

[0033] As described above, the micro separation resist pattern forming method discussed with reference to FIG. 3 has been described as the method of generating, before or after forming the second resist layer 2 on the first resist pattern 1a, the acid in the first resist pattern 1a by the proper heating treatment and diffusing the acid into the second resist 2.

[0034] Next, in place of this heating treatment or prior to the heating treatment, a method of generating the acid through the exposure will be described.

[0035] FIG. 4 is a processing flowchart for explaining the micro separation resist pattern forming method in this case.

[0036] After forming the first resist layer 1a illustrated in FIG. 4, as illustrated in FIG. 4, the entire surface of the semiconductor substrate is exposed to the g-line, the i-line or the beams of the KrF excimer laser, thus generating the acid in the first resist pattern 1a. Then, the crosslinking layer 4 is thereby formed in the vicinity of the interface of the second resist 2, which abuts on the first resist pattern 1a.

[0037] Further, after forming the second resist layer 2 illustrated in FIG. 4, the entire surface of the semiconductor substrate is exposed to the g-line, the i-line or the beams of the KrF excimer laser, thus generating the acid in the first resist pattern 1a. Then, the crosslinking layer 4 is thereby formed in the vicinity of the interface of the second resist 2, which abuts on the first resist pattern 1a.

[0038] The exposure may be conducted either before or after forming the second resist, which option may be made according to the necessity without being limited in particular.

[0039] The light source employed for the exposure at this time can involve using an Hg lamp, the KrF excimer and an ArF excimer,

corresponding to the photosensitive wavelength of the first resist 1. The light source is not, if capable of generating the acid through the exposure, particularly limited, and the exposure may be done by employing the light source and an exposure quantity corresponding to the photosensitive wavelength of the first resist 1 in use.

[0040] Next, the semiconductor substrate 7 undergoes the thermal treatment (which is the mixing bake at, e.g., 60°C - 130°C) according to the necessity. With this thermal treatment, the acid is diffused from the first resist pattern 1a and supplied into the second resist 2. Then, the crosslinking reaction is accelerated at the interface between the second resist 2 and the first resist pattern 1a. In this case, the mixing bake/time is, e.g., 60°C -130°C/60-120 sec and may be set under optimal conditions, depending on the type of the resist material in use and the thickness of the reaction layer required.

[0041] With this mixing bake, the crosslinking layer 4 causing the crosslinking reaction is formed within the second resist 2 so as to cover the first resist pattern 1a.

[0042] Next, the process in FIG. 4(e) is the same as in FIG. 3(d). Through the processes described above, it is feasible to obtain the resist pattern with the increased film thickness of the resist pattern without any decline in resolution of the resist pattern.

[0043] Herein, the material used for the second resist 2 will be described.

[0044] The material of the second resist can involve using singly a water-soluble resin exhibiting the crosslinking property or a mixture of two or more types of water-soluble resins. Further, the water-soluble crosslinking agent can be employed singly, or a mixture of two or more types of water-soluble crosslinking agents is employed. Moreover, a mixture of the water-soluble resin and the water-soluble crosslinking agent is also used.

[0045] In the case of employing the mixture as the second resist, a material composition thereof may be set as an optimal composition depending on the applied material of the first resist or the set reaction conditions but is not limited in particular.

[0046] Specific examples of the water-soluble resin composition used for the second resist are, as illustrated below, poly acrylic acid, polyvinyl acetal, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethylene imine, polyethylene oxide, a styrene-maleate copolymer, a polyvinyl amine resin, polyallyl amine and an oxazoline group containing water-soluble resin, which are effectively applicable in particular. Further, in a case where the crosslinking reaction occurs or does not occur under the existence of the acid component, it can be mixed with the water-soluble crosslinking agent, the resin composition is not particularly limited. A water-soluble melamine resin, a water-soluble carbamide resin, an alkyd resin and a sulfonamide resin are also applicable. Furthermore, these resins are effective if used singly or as a mixture.

[0047]

[Chemical Formula 1]

- a...polyvinyl alcohol
- b...polyvinyl amine
- c...polyallyl amine
- d...polyvinyl pyrrolidone
- e...polyvinyl acetal
- f...poly acrylic acid
- g...poly-N-vinyl formaldehyde
- h...styrene-maleate copolymer
- i...polyethylene imine
- j... poly oxazoline
- k...polyethylene oxide

[0048] These water-soluble resins may be employed singly or as a mixture of two or more types and can be properly adjusted depending on the reaction quantity and reaction condition with the first resist 1 of the base material.

[0049] Further, these water-soluble resins may be transformed into salts such as hydrochloride for the purpose of improving the solubility to the water.

[0050] Next, the water-soluble crosslinking agents applicable to the use for the second resist are specifically, as illustrated below, carbamide-series crosslinking agents such as carbamide derivative, alkoxy ethylene carbamide, N-alkoxy ethylene carbamide, ethylene carbamide and ethylene carbamide carboxylic acid, melamine-series crosslinking agents such as melamine and alkoxy methylene melamine, and amino-series crosslinking agents such as benzo guanamine and glycoluril. The crosslinking agents are not, however, particularly limited to the amino-series crosslinking agents if being the water-soluble crosslinking agents in which the crosslinkage is formed due to the acid.

[0051]

[Chemical Formula 2]

- a...carbamide derivative
- b...ethylene carbamide
- c...ethylene carbamide carboxylic acid
- d...N-alkoxy ethylene carbamide derivative
- e...melamine derivative
- f...N-alkoxy melamine derivative
- g...glycoluril
- h...benzo guanamine

[0052] Moreover, as for the specific materials of the water-soluble resist used for the second resist 2, the single or the mixture of the water-soluble resins described above is, it is also effective, mixed for use with the single or the mixture of the water-soluble crosslinking agents similarly described above.

[0053] For instance, to be specific, the second resist is exemplified by using the polyvinyl acetal resin as the water-soluble resin composition, methoxy methylol melamine as the water-soluble crosslinking agent or a mixture with ethylene carbamide. In this case, the water solubility is high, and hence stability of preserving the mixed solution exhibits excellence.

[0054] Note that the materials applied to the second resist are not particularly limited if soluble to the water-soluble solvent which does not dissolve the first resist pattern and if causing the crosslinking reaction under the existence of the acid component.

[0055] Next, in the present invention, it is important to control the crosslinking reaction with the first resist 1 and the second resist 2 and control the thickness of the crosslinking layer 4 formed on the first resist pattern 1a. It is desirable that the control of the crosslinking reaction be optimized corresponding to the applied reactivity with the first resist 1 and the second resist 2, the shape of the first resist pattern 1a and the required thickness of the crosslinking layer 4.

[0056] The control of the crosslinking reaction with the first resist and the second resist involves using a method based on an adjustment of the process condition and a method of adjusting the composition of the material of the second resist.

[0057] The effective process-wise methods of controlling the crosslinking reaction are (1) a method of adjusting the quantity of the exposure over the first resist pattern 1a, and (2) a method of adjusting an MB (Mixing Bake) temperature and a period of processing time. Especially, the thickness of the crosslinking layer can be controlled by adjusting the crosslinking time (MB time) by heating, which is said to be a method exhibiting extremely high reaction controllability.

[0058] Further, the effective methods in terms of the material composition used for the second resist are (3) a method of mixing proper two or more types of water-soluble resins and controlling the reaction quantity with the first resist by adjusting a mixing ratio thereof, and (4) a method of mixing the water-soluble resin with the proper water-soluble crosslinking agent and controlling the reaction quantity with the first resist by adjusting the mixing ratio thereof.

[0059] The control of the crosslinking reaction is not, however, determined unitarily. The control of the crosslinking reaction is required to be determined in a way that takes into consideration a variety of conditions such as (1) the applied reactivity between the second resist material and the first resist material, (2) the shape and the film thickness of the first resist pattern, (3) the film thickness of the necessary crosslinking layer, (4) the usable exposure condition or the MB condition and (5) the coating condition.

[0060] It is known that especially the reactivity between the first resist and the second resist is affected by the composition of the first resist material. Therefore, in the case of actually applying the present

invention, it is desirable to optimize the composition of the second resist material by considering the factors described above.

[0061] Accordingly, the type and the composition ratio of the water-soluble material used for the second resist are not particularly limited but are optimized corresponding to the type of the material in use and the thermal treatment condition as well.

[0062] Next, the solvent used for the second resist will be described.

[0063] The solvent used for the second resist is further required not to dissolve the pattern of the first resist and required to sufficiently dissolve the water-soluble material. The solvent is not limited particularly if satisfying this condition.

[0064] For example, the solvent of the second resist may involve using a single or a mixed solution of the water (pure water) or an alcohol-series solvent such as the water and IPA (isopropyl alcohol) or a water-soluble organic solvent such as N-methyl pyrrolidone.

[0065] The solvent mixed with the water is not particularly limited if being water soluble. To give an example, the alcohols such as ethanol, methanol and isopropyl alcohol,  $\gamma$ -butyrolactone and acetone are usable and may be mixed within a range that does not dissolve the first resist pattern, corresponding to the solubility of the material employed for the second resist.

[0066] Second embodiment: FIG. 5 is a processing flowchart for explaining the micro separation resist pattern forming method in a second embodiment. The micro separation resist pattern forming method and the semiconductor device manufacturing method using the pattern forming method according to the second embodiment will hereinafter be described with reference to FIG. 5.

[0067] To begin with, as illustrated in FIG. 5, a first resist pattern 11a is formed on the semiconductor substrate 7. The forming method discussed in the first embodiment is effectively used, and hence the detailed description thereof is omitted for avoiding the redundancy.

[0068] Next, a resist 3 is formed, which does not dissolve the first resist pattern 11a and causes no reaction to the existence of the acid, i.e., does not interact with the first resist pattern 11a.

[0069] The resist 3 is formed so as to embed the separation space area of the resist pattern 11a. A thickness of the resist 3 is set so as not to cover the upper surface area of the resist pattern 11a or set, if covered, so that the acid component diffused from the resist pattern 11a will sufficiently diffuse to the resist 2 to be formed.

[0070] An applicable material of the resist 3 is PVA (polyvinyl alcohol) or PVP (polyvinyl pyrrolidone) as the water-soluble material. The material is not limited to these substances. The material is not particularly limited if being the material which does not interact with the resist pattern 11a.

[0071] Next, the resist 2 is formed. The forming method and the material of the resist 2 have already been described in the first



embodiment, and hence the detailed descriptions thereof are herein omitted.

[0072] Further, as illustrated in FIG. 5(e), a non-crosslinking area is rinsed by a rinsing process and thus removed, whereby the resist pattern with the improved etching resistance can be acquired by increasing the film thickness of the resist pattern without any decline of the resolution of the resist pattern 11a.

[0073]

[Working Examples] Next, working examples of the first embodiment and the second embodiment will be described. One working example might relate to one or more embodiments, and therefore the descriptions are packaged.

[0074] First Manufacturing Example

A chemical amplification type excimer resist made by Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. is used as the first resist, and the resist pattern is formed.

[0075] To begin with, the resist is dropped onto a Si wafer, and the film is grown by rotational coating. Next, the film is prebaked at 90°C/90 sec, thereby drying the solvent contained in the resist. Subsequently, the exposure is conducted by a KrF excimer reduction projection exposure apparatus in a way that uses the mask as illustrated in FIG. 1.

[0076] Next, the PEB process is executed at 100°C/90 sec.

Subsequently, the development is performed by use of an alkali developer (NMD-W made by Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), thereby obtaining a resist pattern that is 0.71  $\mu$ m in thickness as illustrated in FIG. 7.

[0077] Second Manufacturing Example

As a material of the second resist, the pure water of 90g is mixed with polyvinyl acetal resins S-REC KW3, KW1 made by Sekisui Chemical Co., Ltd., a polyvinyl alcohol resin, polyvinyl pyrrolidone, an oxazoline containing water-soluble resin (EPOCROS WS500 made by Nippon Shokubai Co., Ltd.) and a styrene-anhydrous maleate copolymer (SMA1000, 1440H made by ARCO Chemical Co.), which are each 10g. The mixture is agitated at the room temperature for 3 hours by use of a 1L measuring flask, whereby 10wt% water solution is obtained each.

[0078] Third Manufacturing Example

As the material of the second resist, the pure water of 90g is mixed with methoxy methylol melamine (Simel 370 made by Mitsui Sinamide Co., Ltd.), (N-methoxy methyl) methoxy ethylene carbamide and (N-methoxy methyl) hydroxy ethylene carbamide, N-methoxy methyl carbamide, which are each 10g. The mixture is agitated at the room temperature for 6 hours by use of the 1L measuring flask, whereby 10wt% water solution is obtained each.

[0079] Fourth Manufacturing Example

As the material of the second resist, the respective KW3 10 wt% water solutions of 60g, 70g and 80g each obtained in the second

manufacturing example are mixed with 10 wt% water solutions of 40g, 30g and 20g of (N-methoxy methyl) hydroxy ethylene carbamide each obtained in the third manufacturing example, thereby acquiring the mixed solutions of the water-soluble resins and the water-soluble crosslinking agents.

[0080] Fifth Manufacturing Example

As the material of the third resist, the pure water of 90g is mixed with the polyvinyl alcohol resin and polyvinyl pyrrolidone which are each 10g. The mixture is agitated at the room temperature for 3 hours by use of the 1L measuring flask, whereby 10wt% water solution is obtained each.

[0081] Sixth Manufacturing Example

As the material of the second resist, the 10 wt% water solution of 80g of polyvinyl alcohol obtained in the second manufacturing example and the 10 wt% water solution of 20g of methoxy methylol melamine obtained in the third manufacturing example are agitated at the room temperature for 3 hours by use of a 1L measuring flask, thereby obtaining the mixed solution of the water-soluble resin and the water-soluble crosslinking agent.

[0082] First through Fourth Working Examples and First Comparative Example

The second resist material obtained in the fourth manufacturing example is dropped onto the Si wafer formed with the first resist pattern acquired in the first manufacturing example. After the spin-coating, the prebake is conducted at 85°C/70 sec, thereby forming the second resist film.

[0083] Next, the heating treatment is carried out under the respective conditions of 100°C, 110°C, 120°C/60sec, and the crosslinking reaction is progressed. Next, the development is performed by use of the pure water, and the not-yet-crosslinked layer is developed and exfoliated. In the subsequent condition of 110°C/60 sec, the post-bake is conducted, thereby forming the second resist crosslinking layer on the first resist pattern. As illustrated in FIG. 8, the second resist pattern is thus formed. In FIG. 8, with respect to the film thickness of the second resist pattern, there is measured a resist pattern size after forming the crosslinking layer while changing the mixture ratio of the water-soluble resin. Table 1 illustrates the measured results.

[0084]

[Table 1]

Table 1

Working Examples	Ratio by Weight		Resist Thickness (μm)		
			Heating Treatment Temperature (°C)		
	Resin	Crosslinking Agent	100	110	120
Comparative	0	0	0.71	0.71	0.71

Example 1 Working	1	0	0.74	0.76	0.77
Example 1 Working	8	2	0.78	0.80	0.82
Example 2 Working	7	3	0.80	0.84	0.86
Example 3 Working	6	4	0.82	0.88	0.90
Example 4					

[0085] In this case, it is known that the thickness of the crosslinking layer formed on the first resist can be controlled by changing a mixture quantity of the water-soluble resin and the water-soluble crosslinking agent and changing the heating treatment temperature.

[0086] Fifth through Seventh Working Examples

The entire surface of the Si wafer formed with the first resist pattern acquired in the first manufacturing example is exposed to the light with a dose of 0,2,5 mJ/cm<sup>2</sup> by employing the KrF excimer exposure apparatus as depicted in FIG. 9. Next, the 10 wt% mixed solution of KW3 and (N-methoxy methyl) hydroxy ethylene carbamide, which is obtained in the fourth manufacturing example, is dropped as the second resist material. After the spin-coating, the prebake is conducted at 85°C/70 sec, thereby forming the second resist film.

[0087] Moreover, the heating treatment is carried out at 120°C/60sec, and the crosslinking reaction is progressed. Next, the development is performed by use of the pure water, and the not-yet-crosslinked layer is developed and exfoliated. Subsequently, the post-bake is conducted at 110°C/60 sec, thereby forming the second resist crosslinking layer on the first resist pattern as depicted in FIG. 9. Further, the film thickness of the resist pattern after forming the crosslinking layer is measured. Table 2 illustrates the measured results. It is known from this table that each film thickness 0.71  $\mu$ m of the first resist before forming the crosslinking layer increases, the film thickness of the crosslinking layer increases with a rise in exposure quantity, and the film thickness of the whole resist pattern increases.

[0088]

[Table 2]

Table 2

Working Examples	Exposure Quantity (mJ/cm <sup>2</sup> )	Resist Thickness ( $\mu$ m)
5	0	0.77
6	2	0.79
7	5	0.83

[0089] Eighth through Tenth Working Examples

The polyvinyl alcohol solution obtained in the fifth manufacturing

example is, as illustrated in FIG. 10, dropped as the third resist material onto the Si wafer formed with the first resist pattern obtained in the first manufacturing example. After the spin-coating, the prebake is conducted at 85°C/70 sec, thereby forming the third resist film. Next, the 20 wt% mixed solution of polyvinyl alcohol and methoxy methylol melamine, which is obtained in the sixth manufacturing example, is dropped as the second resist material. After the spin-coating, the prebake is conducted at 85°C/70 sec, thereby forming the second resist film.

[0090] Furthermore, the heating treatment is executed at 110°C/6 sec, 115°C/60 sec and 120°C/60 sec, and the crosslinking reaction is progressed. Next, the development is performed by use of the pure water, and the not-yet-crosslinked layer is developed and exfoliated. Subsequently, the post-bake is conducted at 110°C/60 sec, thereby forming the second resist crosslinking layer on the first resist pattern as depicted in FIG. 10. Further, the film thickness of the resist pattern after forming the crosslinking layer is measured. Table 3 illustrates the measured results.

[0091]

[Table 3]

Table 3

Working Examples	Bake Temperature (°C)	Resist Thickness (μm)
8	110	0.78
9	115	0.82
10	120	0.85

[0092] As discussed in detail, according to the present invention, in the micronization of the resist pattern, there are acquired the micro separation resist pattern forming material and the micro resist pattern forming method using this material, which enable the formation of the pattern in excess of the limit of the etching resistance of the film thickness of the resist to be used.

[0093] According to inventions as set forth in claims 1, 2, 3 and 4, the film thickness of the micro resist pattern can be increased without any decline of the resolution thereof, and it is feasible to actualize the decrease in film thickness of the resist, which accompanies the micronization of the pattern, without sacrificing the etching resistance. Moreover, the micro-separated spaces or holes can be formed on the semiconductor substrate by employing the thus-formed micro separation resist pattern.

[0094] According to the inventions as set forth in claim 5, the semiconductor device including the micro-separated spaces or holes can be acquired by the manufacturing method according to claims 1, 2, 3 and 4.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] A diagram of a mask pattern for explaining a resist pattern forming method in a first embodiment of the present invention.

[FIG. 2] A diagram of the mask pattern for explaining the resist pattern forming method in the first embodiment of the present invention.

[FIG. 3] A step flowchart for explaining the resist pattern forming method in the first embodiment of the present invention.

[FIG. 4] A step flowchart for explaining the resist pattern forming method in the first embodiment of the present invention.

[FIG. 5] A step flowchart for explaining the resist pattern forming method in a second embodiment of the present invention.

[FIG. 6] A diagram of a first mask pattern in first through tenth working examples of the present invention.

[FIG. 7] A diagram of a first resist pattern in the first through tenth working examples of the present invention.

[FIG. 8] A step flowchart for explaining the resist pattern forming method in the first through fourth working examples of the present invention.

[FIG. 9] A step flowchart for explaining the resist pattern forming method in the fifth through seventh working examples of the present invention.

[FIG. 10] A step flowchart for explaining the resist pattern forming method in the eighth through tenth working examples of the present invention.

[Description of the Reference Numerals and Symbols]

- 1 first resist
- 1a, 11a first resist pattern
- 2 second resist
- 2a second resist pattern
- 3 third resist interacting with none of resist pattern 11a
- 4 crosslinking layer
- 5 un- crosslinked layer
- 6 upper layer agent
- 7 semiconductor substrate (semiconductor wafer)
- 8 mask pattern